

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.11.03

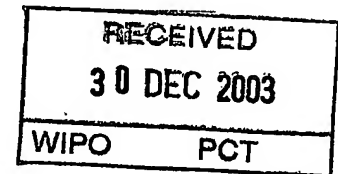
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 4 9 9 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 2 4 9 9 3]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

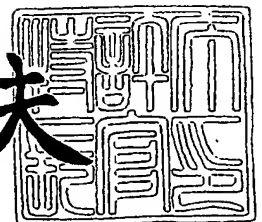


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 186139

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 福田 晃之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 前田 昌彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メーソンリー処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) フルオロアルキル基含有単量体、および
(2) 重合体に対して 2.0～6.0 重量%の含ケイ素単量体
からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体。

【請求項 2】 含ケイ素単量体が、シラン基および炭素炭素二重結合を有する化合物である請求項 1 に記載の含フッ素重合体。

【請求項 3】 (1) フルオロアルキル基含有単量体および (2) 重合体に対して 2.0～6.0 重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなるメーソンリー処理用組成物。

【請求項 4】 (1) フルオロアルキル基含有単量体および (2) 重合体に対して 2.0～6.0 重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなる組成物を、メーソンリー表面に適用した後、有機溶媒を除去することからなる処理されたメーソンリーの製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の方法で製造されたメーソンリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メーソンリーを処理するための重合体、およびメーソンリーの処理方法に関する。本発明のメーソンリーは、高い撥水撥油性および防汚性を有する。

【0002】

【従来の技術】

フルオロアルキル基 (Rf 基) を持った化合物で石材等のメーソンリーの表面を処理し、撥水撥油性および防汚性を付与することが、検討されている。

例えば、特開昭 57-23662 号公報では、Rf 基を持ったアクリレートをコンクリートや石に塗布して保護皮膜を形成することが記載されている。また、特開平 11-077677 号公報では、Rf 基を持ったリン酸エステルで石材を処理

することが提案されている。特開平7-109317号公報は、Rf基を含む単量体、および重合体に対して0.1~1.9重量%のシリコン系ビニル単量体からなる含フッ素共重合体からなる処理剤を開示している。しかし、これらの処理剤では撥油性が十分でも撥水性が不足している、逆に撥水性が十分でも撥油性が不十分であるというものであった。

十分な撥水性および撥油性を有するメーソンリー用の処理剤が存在しないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、メーソンリーに撥水性と撥油性の両方を付与する処理剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い引火点（例えば65℃以上）を有する有機溶剤（特に、石油系有機溶剤）に可溶であるメーソンリー処理用重合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) フルオロアルキル基含有単量体、および

(2) 重合体に対して2.0~6.0重量%の含ケイ素単量体

からなるメーソンリー処理用含フッ素重合体を提供する。

本発明は、(1) フルオロアルキル基含有単量体および(2) 重合体に対して2.0~6.0重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなるメーソンリー処理用組成物をも提供する。

本発明は、上記組成物を、メーソンリー表面に適用した後、有機溶媒を除去することからなる処理されたメーソンリーの製造方法をも提供する。

【0005】

フルオロアルキル基含有単量体は、フルオロアルキル基および炭素炭素二重結合を有する化合物である。フルオロアルキル基含有単量体の例は、フルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート単量体、フルオロアルキル基を有するマレ

エート単量体、フルオロアルキル基を有するフマレート単量体である。フルオロアルキル基 (R^f 基) は、例えばパーフルオロアルキル基、特に炭素数 1～21 のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0006】

フルオロアルキル基含有 (メタ) アクリレート単量体は、次の一般式で表されるものであってよい。



[式中、R^f は炭素数 1～21 のフルオロアルキル基、R¹¹ は水素またはメチル基、A は 2 価の有機基である。]

【0007】

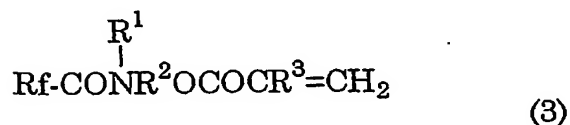
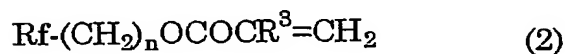
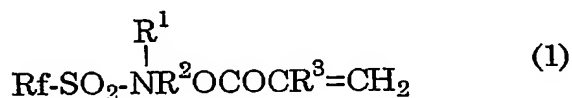
上記式において、A は、1～20 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-SO_2N(R^{21})R^{22}-$ 基または $-CH_2CH(OR^{23})CH_2-$ 基 (但し、R²¹ は 1～10 個の炭素原子をもつアルキル基、R²² は 1～10 個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R²³ は水素原子または 1～10 個の炭素原子をもつアシル基である。) であってよい。

【0008】

フルオロアルキル基含有 (メタ) アクリレート単量体としては、例えば以下のものを例示できる。

【0009】

【化 1】



【0010】

【化2】

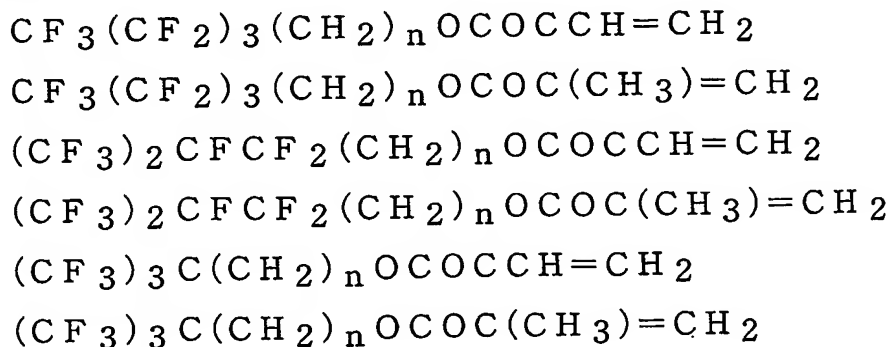


【0011】

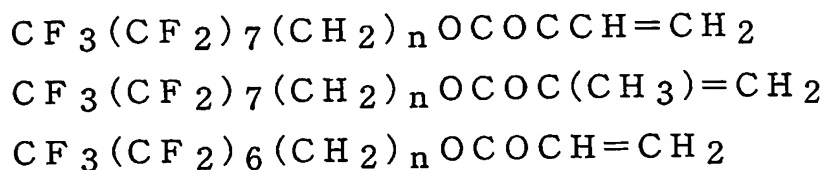
[式中、Rfは炭素数1～21のフルオロアルキル基（例えば、C₄F₉－、C₈F₁₇－）、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数である。]

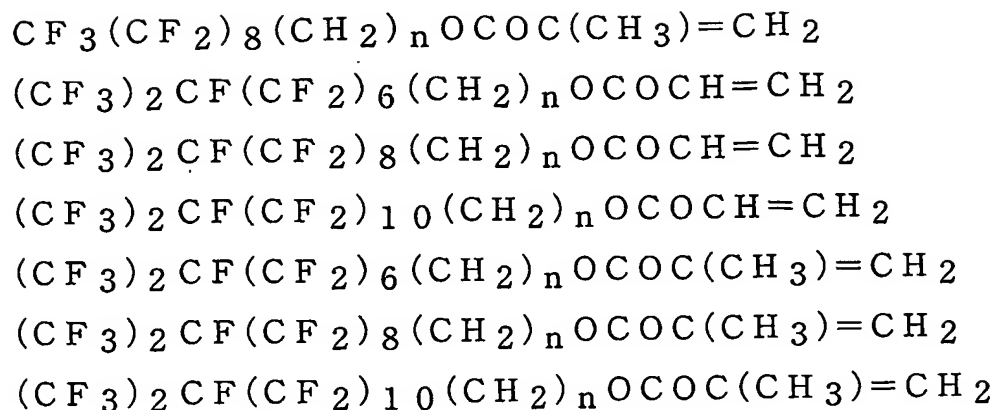
【0012】

フルオロアルキル基含有（メタ）アクリレート単量体の具体例は次のとおりである。

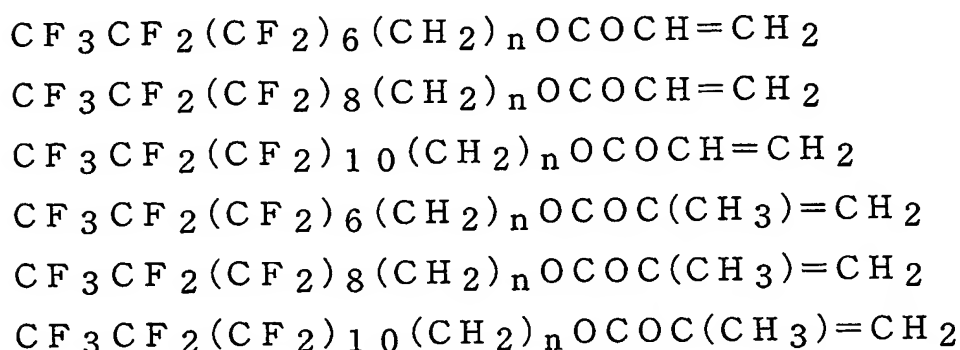


【0013】

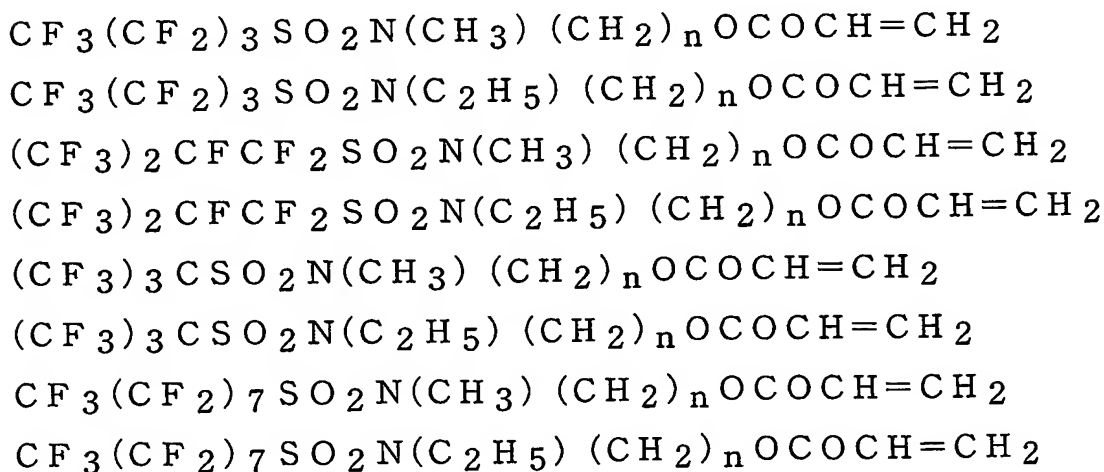




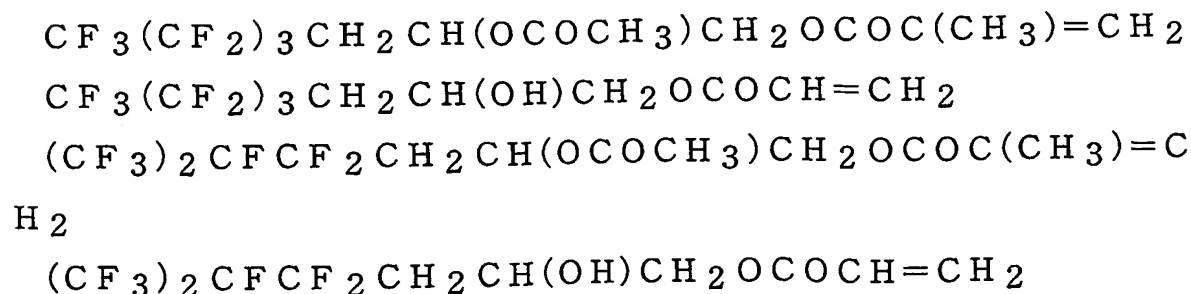
【0014】

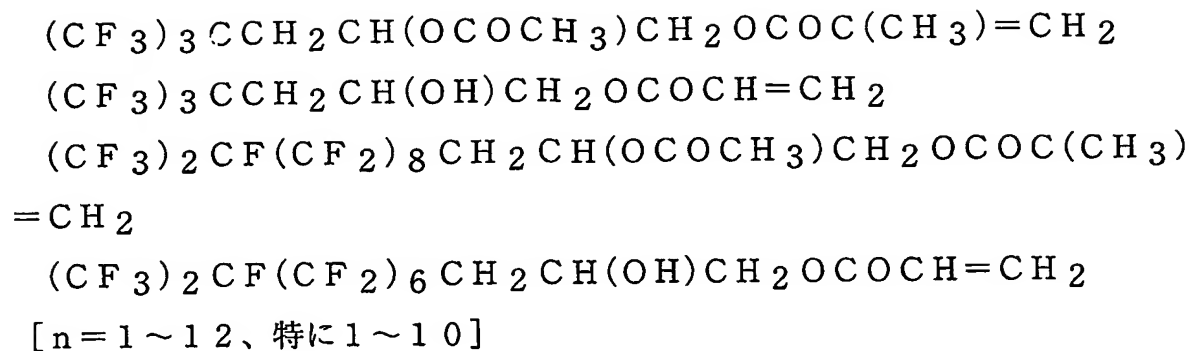


【0015】



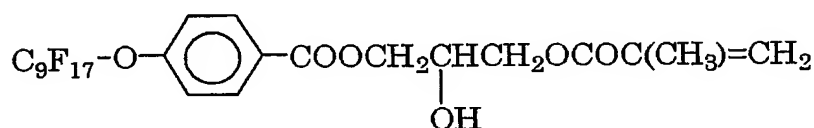
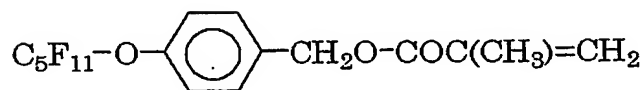
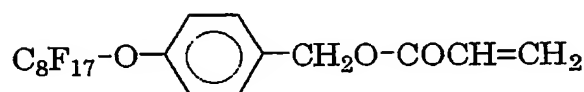
【0016】





【0017】

【化3】



【0018】

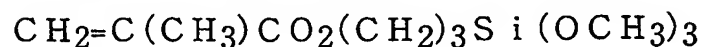
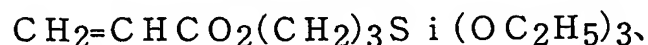
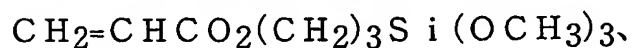
フルオロアルキル基含有単量体の量は、一般に、重合体に対して、50～98重量%、例えば60～80重量%である。

【0019】

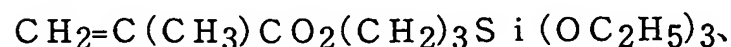
含フッ素重合体は、含ケイ素単量体を含有する。含ケイ素単量体は、シラン基（特に、末端シラン基）および炭素炭素二重結合を有する化合物であることが好ましい。含ケイ素単量体は、末端シランカップリング剤であってよい。

【0020】

含ケイ素単量体の具体例は、次のとおりである。



(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)、



$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$ 、

【0021】

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$
 ビニルトリクロロシラン、
 ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン。

【0022】

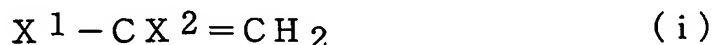
含ケイ素単量体の量は、含フッ素重合体に対して、2.0～6.0重量%である。
 2重量%よりも少ないと撥水撥油性が不良になり、6重量%よりも多いと撥油性が低くなる。含ケイ素単量体の量の上限は、4.0重量%、例えば3.5重量%、特に3.0重量%であってよい。含ケイ素単量体の量の下限は、2.5重量%であってよい。

【0023】

含フッ素重合体は、フルオロアルキル基含有単量体およびケイ素単量体に加えて、他の単量体を含有してよい。他の単量体は非フッ素単量体であってよい。

非フッ素単量体は、例えば、非フッ素アルキル(メタ)アクリレートであってよい。

非フッ素アルキル(メタ)アクリレートは、一般に、式：



[式中、Xは、アルキルカルボキシレート基(アルキル基の炭素数1～18)、

X² は水素原子またはメチル基である。]

で示される単量体である。含フッ素重合体は、非フッ素アルキル（メタ）アクリレートを含まなくてもよい。

【0024】

含フッ素重合体は、非フッ素単量体以外の、他の単量体を含有してもよい。他の単量体の例は、エチレン、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メタクリル酸とそのアルキルエステル、ベンジルメタクリレート、ビニルアルキルケトン、イソプレン、クロロプレン、無水マレイン酸、ブタジエン、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートのような R^f 基を含まない単量体である。

【0025】

他の単量体の量は、フルオロアルキル基含有単量体 100 重量部に対して、0 ~ 100 重量部、例えば 0 ~ 48 重量部、特に 1 ~ 40 重量部であってよい。

【0026】

含フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。重合方法として、塊状重合、溶液重合、乳化重合が挙げられる。一般に溶液重合が好ましい。

含フッ素重合体の分子量は、一般に、5,000 ~ 1,000,000 であってよい（例えば、GPC で測定してポリスチレン換算）。

処理剤は、一般に、含フッ素重合体を有機溶媒に溶解した溶液の形態である。有機溶媒の引火点は 65℃ 以上、例えば 70℃ 以上であることが好ましい。有機溶媒は、アルコール、エステル、ケトン、ハロゲン化炭化水素であってよい。有機溶媒は、石油系有機溶媒であってよい。

含フッ素重合体および有機溶媒からなる処理剤において、含フッ素重合体の濃度は、例えば 0.1 ~ 50 重量% であってよい。

【0027】

処理剤は、必要に応じて、凍結防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH 調整剤、消泡剤、防腐剤、難燃剤等を含有しても良い。

【0028】

本発明において、処理剤を基材（メーソンリー）に適用して、基材に撥水撥油性および防汚性を付与する。

基材は、石材などのメーソンリーである。メーソンリーの例は、石、レンガ、コンクリート、タイルである。石の例は、天然石（例えば、大理石、御影石）、人造石である。

【0029】

基材の処理方法は次の通りである。基材に処理剤を適用する。適用は、塗布、ディッピング、はけ塗りなどによって行える。次いで、有機溶媒を除去する。有機溶媒の除去は、例えば、乾燥によって行える。乾燥は、例えば、0℃～200℃の温度で行える。

【0030】

含フッ素重合体の適用量は、メーソンリーの表面積 1 m^2 当たり、0.05～50 g、0.1～20 g、特に1～10 gであってよい。

処理剤が含フッ素重合体を含むことによって、撥水撥油性能をメーソンリー表面に与えることができる。水系汚れであっても、油系汚れであっても、メーソンリーに対する汚れの付着を防止することができる。

【0031】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を記述するが、これは本発明の一具体例に過ぎず、本発明はそれに限定されない。以下において、部および％は、特記しない限り、重量部および重量％である。

【0032】

製造例1

攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器および温度計を取りつけた500cc 4ツ口フラスコに $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4$ の化合物の重量比86:14の混合物)26.0 g、ステアリルアクリレート13.0 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（東レダウコーニングシリコン社製SZ6030）1.0 g、酢酸ブチル120 gを入れ、70℃に昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、70℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィ

一により重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

【0033】

比較製造例1

製造例1と同様の装置に $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4$ の化合物の重量比86:14の混合物)26.0g、ステアリルアクリレート14.0g、酢酸ブチル120gを入れ、70℃に昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、70℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

【0034】

比較製造例2

製造例1と同様の装置に $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4$ の化合物の重量比86:14の混合物)26.0g、ステアリルアクリレート12.0g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (東レダウコーニングシリコン社製SZ6030) 2.0g、酢酸ブチル120gを入れ、70℃に昇温後、アゾビスイソブチロニトリル0.3gを入れ、70℃で12時間以上攪拌しながら重合反応を行った。ガスクロマトグラフィーにより重合反応の転化率が97%以上であることが示された。重合溶液を酢酸ブチルで25%に濃度調整をし、重合体の酢酸ブチル溶媒液を得た。

【0035】

実施例1

製造例1で得た重合体および市販されている溶剤型フッ素系撥水撥油剤、UNIDY NE TG-652 (ダイキン工業製) およびFORAPERLE 225 (ATOFINA社製) をそれぞれミネラルスピリットで希釈して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

ポリッシュ済みの天然御影石 (中国産、ニッタイ工業株式会社より購入)、ライムストーン (イナックス社より購入) の各表面に各処理液を塗布し (5cm×10cmの面積に対し1mLの処理液)、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で24時間放置後以下の耐汚れ試験を行った。

【0036】

耐汚れ試験方法

汚染物質を未処理および各処理剤の処理済み基材にのせ、液滴を24時間放置し、紙タオルで除去した。以下の基準に従って評価を行った。

- 0 = 濃い染み、油滴の広がりがひろい
- 1 = 濃い染み、広がりが中等度
- 2 = 濃い染み、広がりがわずか、またはない
- 3 = 中等度の染み、広がりはない
- 4 = かすかな染み
- 5 = 染みがない

結果を表1（御影石）、表2（ライムストーン）に示す。

【0 0 3 7】

【表 1】

表 1 (御影石)

	オリーブ 油	廃油	マスター ド	ケチャッ プ	赤ワイン	グレープ ジュース	グレープ フルーツ ジュース	醤油	コーヒー	水性イン ク (膏)
製造例 1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
UNIDYNE TG-652	2	2	1	1	2	1	1	1	1	3
FORAPERLE 225	3	3	3	3	2	2	2	3	3	4
未処理	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0038】



【表 2】

表 2 (ライムストーン)		オリーブ 油	廃油	マスター ド	ケチャッ プ	赤ワイン	グレープ ジュース	グレープ フルーツ ジュース	醤油	コーヒー	水性イン ク (管)
製造例 1		6	5	5	5	5	5	5	5	5	5
UNIDYNE TG-652		2	2	4	4	1	2	3	4	3	2
FORAPERLE 226		6	4	5	5	2	3	3	4	3	2
未処理		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0039】

実施例 2

製造例 1、比較製造例 1 および 2 で得た重合体、UNIDYNE TG-652 (ダイキン工業



製) およびFORAPERLE 225 (ATOFINA社製) をそれぞれミネラルスピリットで希釈して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

ポリッシュ済みの天然御影石 (中国産、ニッタイ工業株式会社より購入)、ライムストーン (イナックス社より購入) の各表面に各処理液を塗布し (5cm×10cmの面積に対し1mLの処理液)、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で24時間放置後、実施例1と同様の耐汚れ試験を行った。

結果を表3 (御影石)、表4 (ライムストーン) に示す。

【0040】

【表3】

表3 (御影石)

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	5	5	5	5
比較製造例1	4	4	3	4
比較製造例2	2	2	5	5
UNIDYNE TG-652	2	2	2	1
FORAPERLE 225	3	3	2	3
未処理	1	1	1	1

【0041】

【表4】

表4 (ライムストーン)

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	5	5	5	5
比較製造例1	3	4	3	3
比較製造例2	3	3	5	5
UNIDYNE TG-652	2	2	1	3
FORAPERLE 225	5	4	2	3
未処理	1	1	1	1

【0042】

実施例3

製造例1で得た重合体、UNIDYNE TG-652 (ダイキン工業製) およびFORAPERLE 225 (ATOFINA社製) をそれぞれ引火点が73℃の石油系溶剤 (シェルゾールD70) で

希釈して処理剤の固形分濃度を3.0%とした。

ポリッシュ済みの天然御影石（中国産、ニッタイ工業株式会社より購入）表面に各処理液を塗布し（5cm×10cmの面積に対し1mLの処理液）、室温で10分放置後過剰な処理液をふき取った。更に室温で48時間放置後、実施例1と同様の耐汚れ試験を行った。

結果を表5に示す。

【0043】

【表5】

	オリーブ油	廃油	赤ワイン	コーヒー
製造例1	4	5	5	5
UNIDYNE TG-652	1	1	1	1
FORAPERLE 225	1	1	2	2
未処理	1	1	1	1

【0044】

【発明の効果】

本発明によれば、優れた撥水撥油性および防汚性を有するメーソンリーが得られる。



【書類名】 要約書


【要約】

【課題】 優れた撥水撥油性および防汚性を有するメーソンリーを提供する

。

【解決手段】 フルオロアルキル基含有単量体および重合体に対して2.0～6.0重量%の含ケイ素単量体からなる含フッ素重合体、ならびに有機溶媒からなるメーソンリー処理用組成物。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 2 4 9 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社